УДК 66.023.2

УРАВНЕНИЕ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА И ЛЁГКОЙ КОМПОНЕНТЫ ВДОЛЬ ПО КОЛОННЕ БЕЗ ПОТЕРЬ

И.А. Тихомиров, Д.Г. Видяев, А.А. Гринюк

Томский политехнический университет
E-mail: orlov@phtd.tpu.edu.ru

Описана схема и методика непрерывного разделения изотопов амальгамно-обменным методом в противоточной колонне с насадкой из колец Рашига. Выведено уравнение переноса вещества и лёгкой компоненты вдоль по колонне.

Для разделения щелочных и щелочноземельных элементов и их изотопов в промышленности используется амальгамно-обменный метод, который основан на непрерывном обмене между двумя фазами – амальгамой (интерметаллическим соединением металла с ртутью) и раствором гидроксида металла в противоточных насадочных колоннах. Для того чтобы наиболее эффективно организовать разделительный процесс необходимо иметь математический аппарат (математическую модель), достаточно точно описывающий его. При этом необходимо учесть все процессы, сопровождающие разделение (разложение амальгамы при контакте с водным раствором щелочи, образование газовой фазы в процессе разложения, потери фаз и т.д.) [1].

Задачей данной работы был вывод уравнения переноса вещества и изотопа вдоль по колонне без учета потерь, которое необходимо в дальнейшем для вывода уравнения разделения элементов (изотопов) в обменной колонне.

Для реализации поставленной задачи рассмотрим схему и методику непрерывного разделения изотопов амальгамно-обменным методом в противоточной насадочной колонне.

1. Общие принципы непрерывного разделения амальгамно-обменным методом

Изотопные отношения лёгкой компоненты к тяжёлой в амальгаме $\beta_2=[c_2/1-c_2]_{Ам}$ в растворе $\beta_1=[c_1/1-c_1]_{р-р}$ определяют величину равновесного коэффициента изотопного разделения:

$$\alpha=\frac{\beta_2}{\beta_1}=\left[\frac{c_2}{1-c_2}\right]_{Ам}\Bigg/\left[\frac{c_1}{1-c_1}\right]_{р-р}.$$

Здесь: c_1, c_2 – относительная доля лёгкой компоненты в растворе и амальгаме соответственно; относительная доля тяжёлой компоненты в растворе и амальгаме – $(1-c_1)$, $(1-c_2)$.

Между амальгамой и раствором со временем наступает изотопное равновесие, приводящее к "раздвижению" изотопных концентраций от c_1 до c_2. Величина расхождения (c_2-c_1) при однократном процессе разделения сравнительно мала. Встаёт вопрос, каким же образом можно организовать процесс с бóльшим обогащением. Это можно сделать, организовав непрерывный процесс разделения на обменной колонне с "насадками" и регенерацией фаз, используя тот факт, что амальгама и раствор щёлочи – две несмешивающиеся фазы.

Схема движения фаз в противоточной обменной колонне через насадку приведена на рис. 1.

Колонна заполняется насадкой из колец Рашига, которые обычно делают из винипласта или других механически и химически стойких пластмасс. Общий вид колец Рашига изображён на рис. 2.

Поток амальгамы диспергируется (дробится) на решётках перед насадкой и движется через насадку

в виде мелких капелек. Насадка сохраняет и улучшает диспергирование амальгамы.

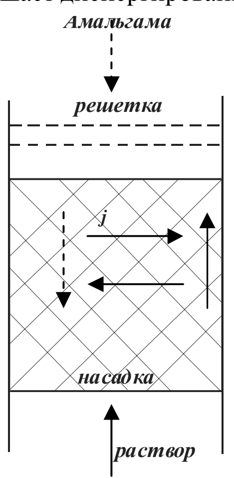


Рис. 1. *Схема движения фаз в противоточной насадочной обменной колонне: j — обменный поток*

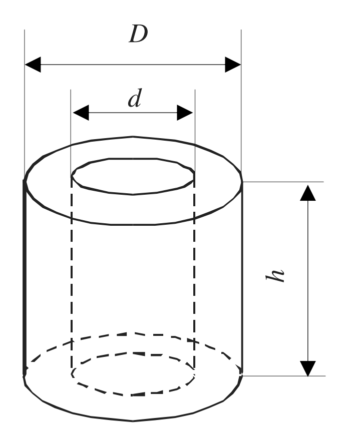


Рис. 2. *Кольцо Рашига: h — высота кольца, D, d — внешний и внутренний диаметр*

Таким образом, насадка служит для улучшения кинетики обмена, обеспечивая интенсивное перемешивание фаз и увеличивая между ними площадь соприкосновения [1]. Через насадку, навстречу диспергированному потоку амальгамы, прокачивается раствор щелочи MeOH. При таком противотоке происходит многократный процесс непрерывного разделения, в результате которого амальгама обогащается по лёгкой компоненте, а раствор – по тяжёлой компоненте.

Реакцию изотопного обмена в системе амальгама-раствор можно записать в следующем виде:

$$Me_nHg + Me^*OH \rightarrow Me_n^*Hg + MeOH,$$

где Me и Me* – тяжёлый и лёгкий изотопы разделяемого элемента.

Исследования показали [2], что в зависимости от условий обмена и особенностей насадки одноступенчатое или однократное разделение достигается в обменных колоннах в слое насадки толщиною 0,5...1,0 м. В связи с этим становится ясным, что для организации многократного процесса разделения необходимы многометровые колонны.

2. Обменная колонна и организация непрерывного разделения

Покажем, как можно организовать непрерывный законченный цикл разделения (с "*отбором*" и "*отвалом*") при использовании одной колонны. На такой установке (рис. 3) должно быть предусмотрено получение и регенерация фаз, организация противотока и механическое перемещение фаз вдоль по коммуникациям установки [3].

В электролизёре вещество из фазы "*раствор*" переходит в фазу "*амальгама*". Доведённая до за-

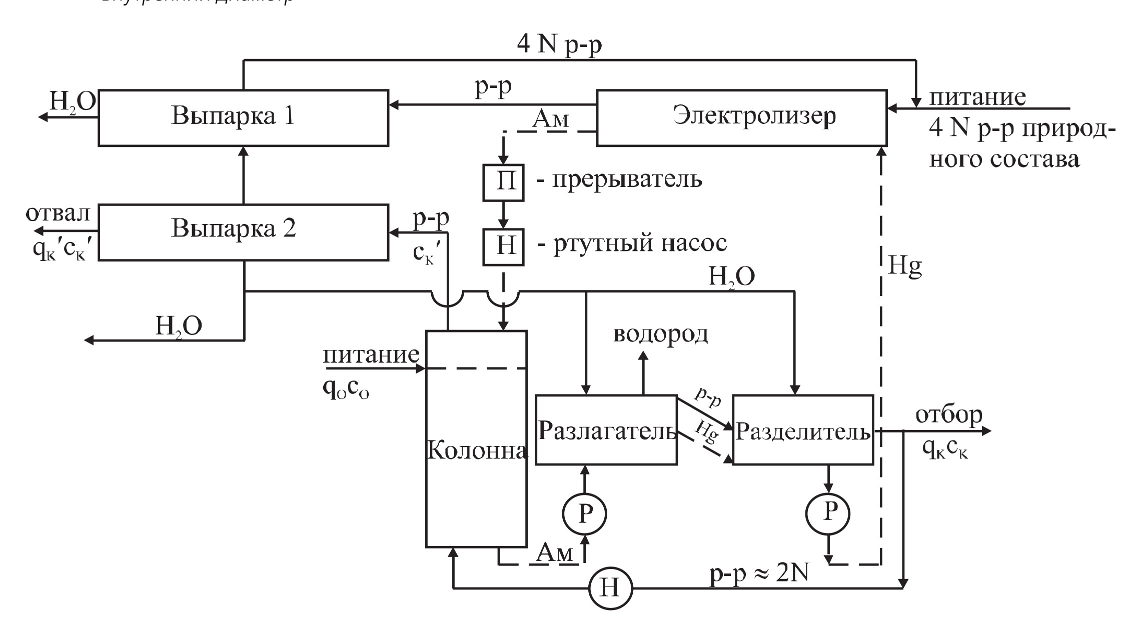


Рис. 3. *Схема установки: 1) — поток пульпы (Hg+раствор); 2) — поток раствора и воды; 3) — поток ртути и амальгамы; 4) (Н) — насосы для перекачки раствора и воды; 5) (Р) — насосы для перекачки амальгамы и ртути; 6) разлагатель; 7) разделитель (отстойник)*

данной концентрации по веществу амальгама из электролизёра через "*прерыватель*" направляется в колонну (сверху вниз). Навстречу диспергированному потоку амальгамы в нижнюю часть колонны через насадку подаётся раствор гидрооксида вещества. Раствор гидроксида вещества для питания колонны (≈2,1 *N*) и электролизёра (≈4 *N*) готовится по известной методике [3].

Амальгама вещества, пройдя колонну и обогатившись по лёгкой компоненте, направляется в разлагатель, где под действием воды в присутствии графита, как катализатора, она довольно быстро [2] разлагается по реакции:

$$2Me_nHg+2H_2O \rightarrow 2MeOH+2nHg+H_2.$$

Из разлагателя пульпа в виде смеси (Hg+раствор) подаётся в разделитель (отстойник), где ртуть отделяется от раствора и подаётся насосом (P) снова в электролизёр для получения амальгамы. Таким образом, цикл обращения фаз в установке по амальгаме и раствору замыкается.

Из разделителя часть (≈1/17...1/20) обогащенного по лёгкой компоненте раствора гидроксида вещества (полученного в результате разложения амальгамы), направляется на "отбор" по лёгкой компоненте $q_K c_K$ и веществу q_K. Очень небольшая часть (≈1 %) направляется снова в разлагатель, а основная часть направляется в колонну для создания противотока и обеспечения нормального режима разделения в колонне. После прохождения через колонну обеднённый по лёгкой компоненте $q'_K c'_K$ и веществу q'_K раствор идёт на выпарку и далее в "отвал" $q'_K c'_K$. Питание колонны по лёгкой компоненте $q_0 c_0$ и веществу q_0 происходит в сечении колонны с изотопной концентрацией c_0.

Раствор из электролизёров также идёт на упаривание, а после упаривания до требуемой нормальности (4 *N*) снова подаётся на питание электролизёров, объединяясь при этом с потоком раствора MeOH природного состава. Кислород из электролизёра и водород из разлагателя отводятся в газгольдеры с соблюдением правил техники безопасности.

Баланс по веществу и лёгкой компоненте для установки (при отсутствии потерь) записывается в следующем виде:

$$q_0 = q_K + q'_K, \quad q_0 c_0 = q_K c_K + q'_K c'_K.$$

При стационарном режиме работы вдоль по колонне устанавливается определённый градиент концентрации по лёгкой компоненте [3, 4]. Наступает динамическое равновесие, которое характеризуется максимально возможным раздвижением концентраций ($c_K - c'_K$) между верхом и низом колонны при данных условиях.

Для описания происходящих в колонне процессов разделения, необходимо вывести уравнение переноса вещества и лёгкой компоненты вдоль по колонне.

3. Вывод уравнения переноса вещества и лёгкой компоненты вдоль по колонне

Для любого сечения колонны "*x*" схему потоков, обеспечивающих перенос вещества в обеих фазах, можно представить следующим образом (рис. 4). Здесь J' и J – потоки переноса вещества по раствору и амальгаме соответственно; $\frac{dJ'}{dx}dx$ и $\frac{dJ}{dx}dx$ – изменения потоков на участке dx; J_p – величина потока переноса вещества из амальгамы в раствор вследствие разложения амальгамы на единице длины колонны; $J_p dx$ – то же на участке dx.

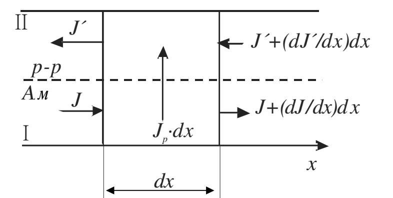


Рис. 4. *Схема потоков переноса вещества*

Направление координаты x соответствует возрастанию концентрации по лёгкой компоненте в амальгаме.

Распределение потоков переноса лёгкой компоненты в растворе и амальгаме изображено на рис. 5. Здесь D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии для лёгкой компоненты в фазах; $D_1\frac{dc_1}{dx}$ и $D_2\frac{dc_2}{dx}$ – диффузионные потоки лёгкой компоненты в фазах; $J'c_2$ и Jc_1 – потоки переноса лёгкой компоненты в растворе и амальгаме соответственно; $\frac{d}{dx}(J'c_2)dx$ и $\frac{d}{dx}(Jc_1)dx$ – изменения потоков переноса лёгкой компоненты в фазах на участке dx; jdx – поток лёгкой компоненты из раствора в амальгаму на участке dx. $J_p c_p dx$ – перенос лёгкой компоненты из амальгамы в раствор на участке dx вследствие разложения амальгамы (c_p – концентрация лёгкой компоненты в этом потоке).

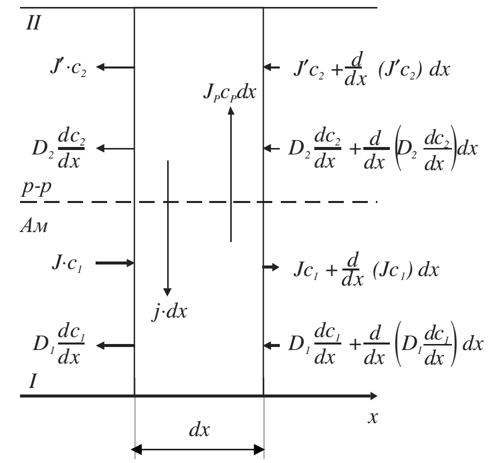


Рис. 5. *Потоки переноса лёгкой компоненты в растворе и амальгаме*

Прежде чем приступить к выводу уравнения колонны, остановимся на некоторых соотношениях, связанных с переносом вещества по колонне.

На участке "dx" изменение потока по веществу в амальгаме и растворе, обусловленное разложением амальгамы, выражается следующим образом:

$$\frac{dJ}{dx} = -J_p; \quad -\frac{dJ'}{dx} = J_p.$$

Складывая эти уравнения, получаем: $\frac{dJ}{dx} - \frac{dJ'}{dx} = 0$, откуда следует:

$$J - J' = \text{const}.$$

Разность фазовых потоков по веществу для любого сечения колонны (без потерь) равна величине отбора q_K:

$$J - J' = q_K. \quad (1)$$

Ур. (1) называется уравнением переноса вещества вдоль по колонне без потерь.

Перейдём далее к анализу переноса лёгкой компоненты в фазах на участке колонны "dx" (рис. 5).

Перенос лёгкой компоненты на участке колонны "dx", обусловленный изотопным обменом, выражается следующим образом:

$$j = J_0[\alpha\, c_2(1 - c_1) - c_1(1 - c_2)],$$

здесь J_0 – максимально возможная ионообменная плотность тока переноса между фазами [5]. Она характеризует интенсивность обменного процесса и является постоянной величиной, зависящей от конкретных условий обмена.

Баланс по лёгкой компоненте в обеих фазах для участка "dx" запишется как:

$$\frac{d}{dx}\left(Jc_1 - D_1\frac{dc_1}{dx}\right) = j - J_p \cdot c_p,$$

$$\frac{d}{dx}\left(J'c_2 + D_2\frac{dc_2}{dx}\right) = j - J_p \cdot c_p.$$

Вычтем второе уравнение из первого и полученное выражение проинтегрируем:

$$(Jc_1 - J'c_2) - \left(D_1\frac{dc_1}{dx} + D_2\frac{dc_2}{dx}\right) = \text{const}.$$

Известно, что перенос лёгкой компоненты вдоль по колонне без потерь [3] определяется величиной отбора $q_K c_K$, т.е.:

$$(Jc_1 - J'c_2) - \left(D_1\frac{dc_1}{dx} + D_2\frac{dc_2}{dx}\right) = q_K c_K. \quad (2)$$

Ур. (2) называется уравнением переноса лёгкой компоненты вдоль по колонне без потерь.

Таким образом, нами выведено уравнение переноса легкой компоненты вдоль по колонне без учета потерь, которое необходимо для вывода уравнения разделения элементов (изотопов) в противоточной насадочной колонне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыскин Г.Я., Пташник В.Б. Кинетика изотопного обмена в системе амальгама лития — водный раствор LiCl // Электрохимия. — 1980. — Т. 16. — № 1. — С. 108–111.
2. Князев Д.А., Цивадзе А.Ю., Клинский Г.Д., Левкин А.В. Кинетика изотопного обмена лития в амальгамных системах // Известия ТСХА. — 1988. — № 2. — С. 166–168.
3. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. — М.: Атомиздат, 1960. — 436 с.
4. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. — М.: ИздАТ, 2003. — 376 с.
5. Андреев Б.М., Полевой А.С. Методы исследования процессов изотопного обмена. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. — 79 с.